

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**


PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : <p style="text-align: center; margin-top: 10px;">C14C 3/22, C08F 289/00</p>	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/31576 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. November 1995 (23.11.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/01720 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. Mai 1995 (06.05.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 16 877.2 13. Mai 1994 (13.05.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DENZINGER, Walter [DE/DE]; Wormser Landstrasse 65, D-67346 Speyer (DE). KISTENMACHER, Axel [DE/DE]; Grünerstrasse 14, D-67061 Ludwigshafen (DE). HARTMANN, Heinrich [DE/DE]; Weinheimer Strasse 46, D-67117 Limburgerhof (DE). BERNHARDT, Günter [DE/DE]; Leuschnerstrasse 30, D-67063 Ludwigshafen (DE). WOLF, Gerhard [DE/DE]; Plankstadter Strasse 11, D-68775 Ketsch (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: WATER-SOLUBLE OR WATER-DISPERSIBLE GRAFT POLYMERS OF PROTEINS AS LEATHER TANNING AGENTS (54) Bezeichnung: WASSERLÖSLICH ODER WASSERDISPERGIERBARE PFROPFPOLYMERISATE VON PROTEINEN ALS LEDERGERBSTOFFE (57) Abstract The use of water-soluble or water-dispersible graft polymers of proteins obtainable by the radically initiated polymerisation of: (A) a monomer or a monomer mixture of (a) 20 to 100 wt % acrylic acid or methacrylic acid or a mixture thereof or their alkaline metal, alkaline earth or ammonium salts, (b) 0 to 80 wt % other monoethylenically unsaturated monomers which can be copolymerised with monomers (a), and (c) 0 to 50 wt % of at least two ethylenically unsaturated monomers having no conjugated double bonds in the molecule, in the presence of proteins (B) in the proportion by weight of A : B of (95 to 10) : (5 to 90), as tanning agents for the sole tanning, pre-tanning and co-tanning of smoothed hides and for the post-tanning of leather and hides. (57) Zusammenfassung Verwendung von wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Pfropfpolymerisaten von Proteinen, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation (A) eines Monomeren oder einer Monomerenmischung aus (a) 20 bis 100 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure oder einer Mischung hieraus oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen, (b) 0 bis 80 Gew.-% anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die mit den Monomeren (a) copolymerisierbar sind, und (c) 0 bis 5 Gew.-% mindestens 2 ethylenisch ungesättigte, nicht konjugierte Doppelbindungen im Molekül aufweisenden Monomeren in Gegenwart von Proteinen (B) im Gewichtsverhältnis A : B von (95 bis 10) : (5 bis 90), als Gerbstoffe zum Alleingerben, Vorgerben und Mitgerben von Blößen und Fellblößen und zum Nachgerben von Leder und Fell.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Wasserlöslich oder wasserdispergierbare Pfropfpolymerisate von Proteinen als Ledergerbstoffe

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Pfropfpolymerisaten von Proteinen, die durch radikalisch initiierte Polymerisation von Acryl-
10 oder Methacrylsäure oder deren Salzen mit gegebenenfalls weiteren Monomeren in Gegenwart von Proteinen erhältlich sind, als Gerbstoffe bei der Leder- und Pelzherstellung. Außerdem betrifft die Erfindung polymere Gerbstoffe auf der Basis solcher wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer Pfropfpolymerisate.

15

Bei der Lederherstellung wird die Hauptgerbung üblicherweise mit mineralischen Gerbstoffen wie basischen Chrom-, Aluminium- und/oder Zirkonsalzen allein oder in Kombination mit synthetischen Gerbstoffen durchgeführt. Eine anschließende Nachgerbung mit na-
20 türlichen oder synthetischen Gerbstoffen dient der Verbesserung von Ledereigenschaften wie Griff, Weichheit, Narbenbeschaffenheit und Fülle. Als Gerbstoff in der Nachgerbung werden beispielsweise Syntane, also wasserlösliche Kondensationsprodukte aus z.B. Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd oder aus Phenolsulfonsäure,
25 Formaldehyd und Harnstoff, ferner Ligninsulfonsäuren und auch Polymere und Copolymere auf Basis von Acrylsäure und anderen ungesättigten polymerisierbaren Carbonsäuren in der Regel in Kombination mit den vorgenannten Syntanen, eingesetzt.

30 Zur Herstellung von Leder und Pelzen mit einem feinen Narben und gleichmäßiger Anfärbung werden in der GB-A 2 074 173 (1) und der GB-A 2 137 654 (2) Terpolymere, bestehend aus 5 bis 25 Gew.-% stickstoffhaltigen (Meth)Acrylsäureestern, 67 bis 92 Gew.-% (Meth)Acrylsäureestern und 1 bis 8 Gew.-% (Meth)Acrylsäure, als
35 Gerbstoffe beschrieben. Diese können zur Verringerung der Klebrigkeit auch auf wasserlösliche Proteine oder Polysaccharide gepfropft sein.

Aus der US-PS 4 812 550 (3) ist ein Verfahren zur Herstellung von
40 gepfropften Proteinen bekannt, bei dem man ethylenisch ungesättigte Monomere mit nicht mehr als 14 Kohlenstoffatomen im Molekül in Gegenwart von löslich gemachten Proteinen in wässrigem Medium radikalisch polymerisiert. Acrylsäure und Methacrylsäure werden als Monomere nicht erwähnt. Die so erhältlichen Latices werden
45 beispielsweise als Bindemittel für pigmentierte Papierstreichmassen verwendet. Aus der US-A 3 651 210 (4) ist bekannt, daß man spezielle Emulsionscopolymerisate, die 1 bis 10 Gew.-%

2

(Meth)Acrylsäure enthalten, mit löslich gemachten Proteinen umsetzen und die so modifizierten Proteine als Beschichtungsmittel für beispielsweise Leder verwenden kann.

- 5 Die genannten Mittel des Standes der Technik weisen eine Reihe von Nachteilen auf. Insbesondere hellen sie die Färbung der so hergestellten Leder und Pelze zu sehr auf. Darüber hinaus führen sie zu einer schlechten Lichtehttheit und Wärmeresistenz. Weiterhin können sie dem Leder einen unerwünschten gummiartigen Griff
- 10 verleihen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, der Lederindustrie Gerbstoffe für die Leder- und Pelzherstellung zur Verfügung zu stellen, die die genannten Nachteile nicht mehr

15 aufweisen.

Demgemäß wurde die Verwendung von wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Proteinen, welche durch radikalisch initiierte Polymerisation

20

(A) eines Monomeren oder einer Monomerenmischung aus

- (a) 20 bis 100 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure oder einer Mischung hieraus oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen,
- 25
- (b) 0 bis 80 Gew.-% anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die mit den Monomeren (a) copolymerisierbar sind, und
- 30
- (c) 0 bis 5 Gew.-% mindestens 2 ethylenisch ungesättigte, nicht konjugierte Doppelbindungen im Molekül aufweisenden Monomeren

35 in Gegenwart von Proteinen (B)

im Gewichtsverhältnis A : B von (95 bis 10) : (5 bis 90) erhältlich sind, als Gerbstoffe zum Alleingerben, Vorgerben und Mitgerben von Blößen und Fellblößen und zum Nachgerben von Leder und

40 Fell gefunden.

Diese wasserlöslichen oder wasserdispergierbar n Pfropfpolymerisate sind also durch Homo- oder Copolymerisation der Monomeren A in Gegenwart der Naturstoffe B erhältlich.

45

Als Monomere A der Gruppe (a) kommen (Meth)Acrylsäure sowie deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze in Betracht. Auch Mischungen hieraus können zum Einsatz kommen. Diese Salze sind beispielsweise aus der (Meth)Acrylsäure erhältlich, wenn man
5 die Säure in wäßriger Lösung mit Natronlauge, Kalilauge, Lithiumhydroxidlösung, Magnesiumhydroxidlösung, Ammoniak, Aminen oder Alkanolaminen neutralisiert.

Die Monomeren A der Gruppe (a) können gegebenenfalls zusammen mit
10 anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren (b), die mit den Monomeren (a) copolymerisierbar sind, der Pfcopolymerisation unterworfen werden. Der Anteil der Monomeren (a) in der Monomerenmischung A beträgt dann 20 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 100 Gew.-%, während die Monomeren (b) bis zu 80 Gew.-%, vorzugs-
15 weise bis zu 60 Gew.-%, darin anwesend sein können.

Zu den Monomeren A der Gruppe (b), die bei der Pfcopolymerisation eingesetzt werden, gehören vor allem Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Citraconsäure, Citracon-
20 säureanhydrid, C₁- bis C₈-Alkyl- und -Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Crotonsäure und Mono- oder Di-C₁- bis C₈-alkyl- oder -hydroxyalkylester der Maleinsäure, Fumarsäure oder Citraconsäure, z. B. Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, Methylmethacrylat, Maleinsäuremonomethylester, Maleinsäuredi-
25 methylester, Maleinsäuremonoethylester, Maleinsäurediethylester, β -Hydroxyethylacrylat, β - und γ -Hydroxypropylacrylat, δ -Hydroxybutylacrylat, β -Hydroxyethylmethacrylat und β - und γ -Hydroxypropylmethacrylat.

Außerdem kommen die Amide und N-substituierten Alkylamide der unter (a) angegebenen Verbindungen als Monomere A der Gruppe (b) in Betracht, z. B. Acrylamid, Methacrylamid, N-Alkyl(meth)acrylamide mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe, wie beispielsweise N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-tert.-Butyl-
35 acrylamid, N-Octadecylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid und Acrylamidoglykolsäure. Ebenso eignen sich als Monomere (b) Alkylaminoalkyl(meth)acrylate, z. B. β -(Dimethylamino)ethylacrylat, β -(Dimethylamino)ethylmethacrylat, β -(Diethylamino)ethylacrylat, β -(Diethylamino)ethylmethacrylat, γ -(Diethylamino)pro-
40 pylacrylat und γ -(Diethylamino)propylmethacrylat.

Außerdem eignen sich als Monomere A der Gruppe (b) Sulfogruppen enthaltende Monomere, wie beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäuren, Acryl-
45 säure-3-sulfopropylester, Methacrylsäure-3-sulfopropylester und Acrylamidomethylpropansulfonsäure sowie Phosphonsäuregruppen ent-

haltende Monomere, wie beispielsweise Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure und Acrylamidomethylpropanphosphonsäure.

- Zu dieser Gruppe (b) der Monomeren A gehören außerdem N-Vinyl-
 5 pyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, 1-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol, Vinylacetat und Vinylpropionat, Acrylnitril und Methacrylnitril, Acrolein und Methacrolein, Crotonaldehyd sowie deren Acetale.
- 10 Als Monomere A der Gruppe (b) eignen sich außerdem Ester von alkoxylierten C₁- bis C₁₈-Alkoholen, die mit 2 bis 50 Mol Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Mischungen davon umgesetzt sind, mit den monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren der Gruppe (a), z. B. die Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure
 15 mit einem C_{13/15}-Alkohol, der mit unterschiedlichen Mengen Ethylenoxid zur Reaktion gebracht wurde, z. B. 3 Mol, 5 Mol, 7 Mol, 10 Mol oder 30 Mol Ethylenoxid.

- Außerdem kommen als Monomere A der Gruppe (b) Vinylaromaten wie
 20 Styrol und α -Methylstyrol sowie C₁- bis C₁₂-Olefine, z. B. Ethylen, Propylen, 1-Buten, 2-Buten oder Butadien, in Betracht.

- Außerdem kommen als Monomere A der Gruppe (b) N-mono- oder N,N-disubstituierte Amide von monoethylenisch ungesättigten
 25 C₃- bis C₈-Carbonsäuren in Betracht, wobei der Amidstickstoff als Substituenten polyoxalkylierte C₂- bis C₂₈-Alkanole, insbesondere C₂- bis C₁₈-Alkanole, welche mit 2 bis 100, insbesondere 3 bis 20 mol Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid umgesetzt worden sind, trägt. Beispiele solcher Verbindungen sind
 30 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{H}$,
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{H}]_2$,
 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{H}$,
 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n-\text{H}$ und
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_{18}-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{H}$ (n=3 bis 20).

- 35 Basische Monomere (b) werden vorzugsweise in Form ihrer Salze mit Mineralsäuren, z. B. Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure, oder in quaternierter Form eingesetzt. Geeignete Quaternierungsmittel sind beispielsweise Dimethylsulfat, Diethylsulfat,
 40 Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid. Carbonsäuren (b) werden in Form der freien Säuren sowie als Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder als Ammoniumsalze oder als Mischungen hieraus eingesetzt.

- 45 Als bevorzugte Komponenten (b) der Monomerenmischung A setzt man zur Herstellung der Pfropfpolymerisate Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Citraconsäure, Citraconsäurean-

hydrid, C₁- bis C₈-, insbesondere C₁- bis C₄-Alkyl- oder -Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Crotonsäure, Mono- oder Di-C₁- bis C₈-, insbesondere C₁- bis C₄-alkyl- oder -hydroxyalkylester der Maleinsäure, Fumarsäure oder Citraconsäure, Acrylamid, Methacrylamid, Methacrolein, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, N-Vinylimidazol oder eine Mischung hieraus ein.

Eine weitere Modifizierung der Pffropfpolymerisate kann dadurch erreicht werden, daß man die Pffropfpolymerisation in Gegenwart von Monomeren A der Gruppe (c) durchführt. Die Monomerenmischungen enthalten in diesem Fall bis zu 5 Gew.-% eines mindestens zwei ethylenisch ungesättigte, nicht konjugierte Doppelbindungen im Molekül aufweisenden Monomers. Diese Verbindungen werden üblicherweise bei Copolymerisationen als Vernetzer verwendet. Sie können den zur Copolymerisation eingesetzten Monomeren der Gruppe (a) oder den Monomermischungen aus (a) und (b) zugesetzt werden. Im Falle ihres Einsatzes beträgt die bevorzugt verwendete Menge an Monomeren (c) 0,05 bis 2 Gew.-%. Die Mitverwendung der Monomeren A der Gruppe (c) während der Copolymerisation bewirkt in der Regel eine Erhöhung der K-Werte der Copolymerisate.

Geeignete Verbindungen (c) sind beispielsweise Methylenbisacrylamid, Ester von Acrylsäure und Methacrylsäure mit mehrwertigen Alkoholen, z.B. Glykoldiacrylat, Glycerintriacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Glycerintrimethacrylat sowie mindestens zweifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte Polyole wie Pentaerythrit und Glucose. Geeignete Vernetzer sind außerdem Divinylbenzol, Divinyldioxan, Pentaerythrittriallylether und Pentaallylsucrose. Vorzugsweise verwendet man aus dieser Gruppe von Verbindungen wasserlösliche Monomere, insbesondere Ethylenglykoldiacrylat oder Glykoldiacrylate von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichtes bis zu 3000 oder eine Mischung hieraus.

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man zur Herstellung der Pffropfpolymerisate als Monomer A Methacrylsäure oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze allein oder als Monomerenmischung A eine Mischung aus mindestens 80 Gew.-% Methacrylsäure oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen und den Monomeren (b) ein.

Die Polymerisation der Monomeren A erfolgt in Gegenwart von Naturstoffen B auf Basis von Proteinen und deren Derivaten. Die Naturstoffe sind z.B. Proteine pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, die bereits in Wasser oder Alkalien dispergierbar oder löslich sind oder während der Polymerisation der Monomeren A di-

6

rekt oder in teilweiser oder völlig mit Alkalien, Ammoniak oder Aminen neutralisierter Form dispergierbar oder löslich werden.

Hierfür eignen sich sämtliche Proteine, von denen sich unter den

- 5 Polymerisationsbedingungen ein Anteil von mindestens 20 Gew.-% im Polymerisationsmedium lösen. Geeignete Proteine sind beispielsweise die in (3) beschrieben. Eine weitere Übersicht über geeignete Proteine findet man in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Weinheim 1980, Band 19, S. 491 bis 557.
- 10 Bei den Proteinen handelt es sich um nachwachsende Rohstoffe. Sie stammen beispielsweise aus Häuten, Stütz- und Bindegewebe, Knochen und Knorpel, z.B. Collagen, Elastin, Gelatine, Ossein und Hautleim. Proteine aus der Milch sind Molkenproteine, Kasein und Lactalbumin. Aus Wolle, Borsten, Federn und Haaren kommt Keratin.
- 15 Außerdem eignen sich Proteine aus Fischen und aus Eiern sowie aus Blut als Schlachtabfall, z.B. Blutproteine, Albumin, Globulin, Globin, Fibrinogen und Hämoglobin. Weitere geeignete Proteine stammen aus Pflanzen, wie Mais, Weizen, Gerste und Hafer, z.B.
- 20 Glutelin, Prolamin, Zein und Gluten. Außerdem können Proteine aus Samen gewonnen werden, z.B. aus Sojabohnen, Kattunsamen, Erdnüssen, Sonnenblumen, Raps, Kokos, Leinsamen, Sesam, Saflor, Erbsen, Bohnen und Linsen. Außerdem können die Eiweißbestandteile von Klee, Luzerne, Gras, Kartoffeln, Maniok und Yam verwendet werden.
- 25 Weitere Proteinlieferanten sind Bakterien, Pilze, Algen und Hefen, z.B. Pseudomonas, Lactobazillus, Penicillium, Blaualgen, Grünalgen, Chlorella, Spirulina und Überschußhefe. Proteine, die vorzugsweise als Komponente B zur Herstellung der Pfcopolymerisate eingesetzt werden, sind Kasein, Gelatine, Knochenleim,
- 30 Proteine aus Sojabohnen, Getreide, insbesondere Weizen, Mais und Erbsen.

Die Proteine werden beispielsweise durch Lösen, Mahlen, Sichten und Klassieren aus den natürlichen Rohstoffen gewonnen. Um sie in

- 35 eine lösliche Form zu überführen, ist in vielen Fällen ein Aufschluß durch physikalische, chemische oder enzymatische Behandlung notwendig, z.B. Hydrolyse mit Säure oder Alkalien, Fermentation mit Hefen, Bakterien oder Enzymen, Extraktionsmethoden, um Nebenbestandteile zu entfernen, Koagulieren aus Auszügen durch
- 40 Hitze, Elektrolytzusatz, pH-Veränderung oder Zusatz von Fällungsmitteln. Um reine Produkte herzustellen, bietet sich beispielsweise ein fraktioniertes Lösen und Fällen sowie ein Dialysieren an.

- 45 Das bevorzugte Protein ist aus wirtschaftlichen Gründen Knochenleim.

Die Komponenten (A) und (B) werden im Gewichtsverhältnis (95 bis 10) : (5 bis 90), vorzugsweise (90 bis 15) : (10 bis 85), insbesondere (55 bis 20) : (45 bis 80), eingesetzt.

- 5 Zur Herstellung der Pfropfpolymerisate werden die Monomeren A in Gegenwart der Protein-Komponente B radikalisch initiiert polymerisiert. In einigen Fällen kann es für die Wirkung des entstehenden Pfropfpolymerisates günstig sein, zwei oder mehrere der unter B angegebenen Verbindungen einzusetzen, z.B. Knochenleim enthaltende Protein-Mischungen wie Mischungen aus Knochenleim und Gelatine und Knochenleim und Kasein.

- Die Polymerisation kann in Gegenwart oder auch in Abwesenheit von inerten Lösungsmitteln oder inerten Verdünnungsmitteln durchgeführt werden. Da die Polymerisation in Abwesenheit von inerten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln in manchen Fällen zu uneinheitlichen Pfropfpolymerisaten führt, wird die Pfropfpolymerisation in einem inerten Lösungs- oder Verdünnungsmittel bevorzugt. Geeignet sind beispielsweise solche inerten Verdünnungsmittel, in denen die Verbindungen B suspendiert werden können und die die Monomeren A lösen. In diesen Fällen liegen die Pfropfpolymerisate nach der Polymerisation in suspendierter Form vor und können leicht durch Filtration in fester Form isoliert werden.

- 25 Geeignete inerte Verdünnungsmittel sind beispielsweise Toluol, o-, m-, p-Xylol und Isomerengemische hieraus, Ethylbenzol, aliphatische Kohlenwasserstoffe oder Benzinfraktionen, die keine polymerisierbaren Monomeren enthalten. Außerdem eignen sich Chlorkohlenwasserstoffe wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Hexachlorethan, Dichlorethan und Tetrachlorethan.

- Bei der oben beschriebenen Arbeitsweise, bei der die Komponente B in einem inerten Verdünnungsmittel suspendiert wird, setzt man vorzugsweise wasserfreie Verbindungen der Komponente B ein und verwendet aus der Gruppe (b) der Monomeren A bevorzugte Anhydride von Dicarbonsäuren.

- Eine bevorzugte Art der Herstellung der Pfropfpolymerisate ist die Lösungspolymerisation, wobei die Protein-Komponente B, die Monomeren A und das gebildete Pfropfpolymerisat zumindest dispergiert, in vielen Fällen auch in gelöster Form vorliegen. Für die Lösungspolymerisation eignen sich beispielsweise inerte Lösungsmittel wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, sek.-Butanol, Tetrahydrofuran, Dioxan sowie Mischungen hieraus.

Die Polymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Die Komponenten A und B können, wie bereits oben erwähnt, auch in Abwesenheit von inerten Verdünnungs- oder Lösungsmitteln polymerisiert werden. Hierfür bietet sich insbesondere die kontinuierliche Polymerisation bei Temperaturen von 160 bis 250°C an. Gegebenenfalls ist es hierbei möglich, in Abwesenheit von Polymerisationsinitiatoren zu arbeiten. Vorzugsweise setzt man jedoch auch hierbei solche Initiatoren ein, die unter den Polymerisationsbedingungen Radikale bilden, z. B. anorganische oder organische Peroxide, Persulfate, Azoverbindungen oder Redoxkatalysatoren.

Die beschriebenen wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Pfropfpolymerisate werden im allgemeinen unter Mitverwendung von radikalbildenden Initiatoren hergestellt. Als radikalbildende Initiatoren sind vorzugsweise alle diejenigen Verbindungen geeignet, die bei der jeweils gewählten Polymerisationstemperatur eine Halbwertszeit von weniger als 3 Stunden aufweisen. Falls man die Polymerisation zunächst bei niedrigerer Temperatur startet und bei höherer Temperatur zu Ende führt, so ist es zweckmäßig, mit mindesten zwei bei verschiedenen Temperaturen zerfallenden Initiatoren zu arbeiten, nämlich zunächst einen bereits bei niedrigerer Temperatur zerfallenden Initiator für den Start der Polymerisation einzusetzen und dann die Hauptpolymerisation mit einem Initiator zu Ende zu führen, der bei höherer Temperatur zerfällt. Man kann wasserlösliche sowie wasserunlösliche Initiatoren oder Mischungen von wasserlöslichen und wasserunlöslichen Initiatoren einsetzen. Die in Wasser unlöslichen Initiatoren sind dann normalerweise in der organischen Phase löslich.

Für die im folgenden angegebenen Temperaturbereiche kann man in vorteilhafter Weise die dort aufgeführten Initiatoren verwenden:

Temperatur: 40 bis 60°C:

Acetylcyclohexansulfonylperoxid, Diacetylperoxydicarbonat, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Di-2-ethylhexylperoxydicarbonat, tert.-Butylperneodecanoat, 2,2'-Azobis-(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis-(2-methyl-N-phenylpropionamidin)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid;

Temperatur: 60 bis 80°C:

tert.-Butylperpivalat, Dioctanoylperoxid, Dilauroylperoxid, 2,2'-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitril);

Temperatur: 80 bis 100°C:

Dibenzoylperoxid, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylpermaleinat, 2,2'-Azobis-(isobutyronitril), Dimethyl-2,2'-azobisisobutyrat, Natriumpersulfat, Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat;

Temperatur: 100 bis 120°C

Bis-(tert.-butylperoxid)-cyclohexan, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, tert.-Butylperacetat, Wasserstoffperoxid;

Temperatur: 120 bis 140°C:

2,2-Bis-(tert.-butylperoxy)-butan, Dicumylperoxid, Di-tert.-amylperoxid, Di-tert.-butylperoxid;

Temperatur: >140°C:

p-Menthahydroperoxid, Pinanhydroperoxid, Cumolhydroperoxid und tert.-Butylhydroperoxid.

Verwendet man zusätzlich zu den genannten Initiatoren noch Salze oder Komplexe von Schwermetallen, z.B. Kupfer-, Kobalt-, Mangan-, Eisen-, Vanadium-, Cer-, Nickel- oder Chromsalze oder organische Verbindungen, wie Benzoin, Dimethylanilin oder Ascorbinsäure, so können die Halbwertszeiten der angegebenen radikalbildenden Initiatoren verringert werden. So kann man beispielsweise tert.-Butylhydroperoxid unter Zusatz von 5 ppm Kupfer(II)-acetylacetonat so aktivieren, daß bereits bei 100°C polymerisiert werden kann.

Die reduzierende Komponente von Redoxkatalysatoren kann auch beispielsweise von Verbindungen wie Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumformaldehydsulfoxylat und Hydrazin gebildet werden.

Bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren A verwendet man 0,01 bis 20, vorzugsweise 0,05 bis 15 Gew.-% eines Polymerisationsinitiators oder einer Mischung mehrerer Polymerisationsinitiatoren. Als Redoxkomponenten setzt man 0,01 bis 30 Gew.-% der reduzierend wirkenden Verbindungen zu. Schwermetalle werden im Bereich von 0,1 bis 100 ppm, vorzugsweise 0,5 bis 10 ppm eingesetzt. Oft ist es von Vorteil, eine Kombination aus Peroxid, Reduktionsmittel und Schwermetall als Redoxkatalysator einzusetzen.

Die Polymerisation der Monomeren A kann auch durch Einwirkung von ultravioletter Strahlung, gegebenfalls in Gegenwart von UV-Initiatoren, durchgeführt werden. Für das Polymerisieren unter Einwirkung von UV-Strahlen setzt man die dafür üblicherweise in Be-

tracht kommenden Photoinitiatoren bzw. Sensibilisatoren ein. Hierbei handelt es sich beispielsweise um Verbindungen wie Benzoin oder Benzoinether, α -Methylbenzoin oder α -Phenylbenzoin. Auch sogenannte Triplett-Sensibilisatoren, z.B. Benzoyldiketale, können verwendet werden. Als UV-Strahlungsquellen dienen beispielsweise neben energiereichen UV-Lampen wie Kohlenbogenlampen, Quecksilberdampflampen oder Xenonlampen auch UV-arme Lichtquellen wie Leuchtstoffröhren mit hohem Blauanteil.

- 10 Um Polymerisate mit niedrigem K-Wert herzustellen, wird die Pfropfpolymerisation zweckmäßigerweise in Gegenwart von Reglern durchgeführt. Geeignete Regler sind beispielsweise Mercaptoverbindungen, z.B. Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Mercaptobutanol, Mercaptoessigsäure, Mercaptopropionsäure, Butylmercaptan und
- 15 Dodecylmercaptan. Als Regler eignen sich außerdem Allylverbindungen, z.B. Allylalkohol, Aldehyde wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd und Isobutyraldehyd, Ameisensäure, Ammoniumformiat, Propionsäure, Hydrazinsulfat und Butenole. Falls die Polymerisation in Gegenwart von Reglern durchgeführt wird,
- 20 benötigt man davon 0,05 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren A.

- Um farblose oder nur wenig gefärbte Pfropfpolymerisate aus den Komponenten A und B herzustellen, wird die Polymerisation zweck-
- 25 mäßigerweise in Gegenwart von wasserlöslichen Phosphorverbindungen durchgeführt, in denen der Phosphor eine Oxidationszahl von 1 bis 4 hat, deren wasserlöslichen Alkalimetall- oder Ammoniumsalzen, wasserlöslichen $PO(OH)_2$ -Gruppen enthaltenden Verbindungen und/oder deren wasserlöslichen Salzen. Vorzugsweise verwendet man
- 30 phosphorige und hypophosphorige Säure. Die in Betracht kommenden Phosphorverbindungen werden zur Verringerung der Verfärbung der Pfropfpolymerisate in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Monomeren A, angewendet. Die in Betracht kommenden Phosphorverbindungen sind beispielsweise in der EP-A 175 317
- 35 beschrieben.

- Die Polymerisation der Komponenten A und B erfolgt üblicherweise in einer Inertgasatmosphäre unter Ausschluß von Luftsauerstoff. Während der Polymerisation wird im allgemeinen für eine gute
- 40 Durchmischung der Reaktionsteilnehmer gesorgt. Bei kleineren Ansätzen, bei denen eine sichere Abführung der Polymerisationswärme gewährleistet ist, kann man die Reaktionsteilnehmer, die vorzugsweise in einem inerten Verdünnungsmittel vorliegen, diskontinu-
- 45 Polymerisationstemperatur erhitzt. Diese Temperatur liegt üblicherweise im Bereich von 30 bis 180°C. Bei dieser Methode erhält man jedoch manchmal Pfropfpolymerisate, die in sich etwas unein-

heitlich sind und daher ihre optimale Wirksamkeit nicht erreichen.

Um den Verlauf der Polymerisationsreaktion besser kontrollieren zu können, gibt man daher die Monomeren A nach dem Anspringen der Polymerisation dem polymerisierenden Gemisch kontinuierlich oder absatzweise in dem Maße zu, daß die Pfropfpolymerisation in dem gewünschten Temperaturbereich gut kontrollierbar ist. Bevorzugt ist eine Art der Zugabe der Monomeren A, bei der man im Polymerisationsreaktor zunächst die Komponente B oder zumindest einen Teil der Komponente B vorlegt und darin unter Rühren auf die gewünschte Polymerisationstemperatur erhitzt. Sobald diese Temperatur erreicht ist, fügt man dazu über einen Zeitraum von etwa 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 8 Stunden, die Monomeren A sowie den Initiator und gegebenenfalls einen Regler zu. Eine derartige Vorgehensweise wird beispielsweise beim Polymerisieren der Komponenten A und B in einem inerten Verdünnungsmittel, in dem die Komponente B suspendiert ist, sowie auch bei der in Lösung durchgeführten Pfropfpolymerisation in vorteilhafter Weise angewendet.

Die Pfropfpolymerisate werden vorzugsweise in Suspensions- oder Lösungspolymerisation der Komponenten A und B in wäßrigem Medium hergestellt, wobei die Lösungspolymerisation in Wasser besonders bevorzugt ist. Bei der Lösungspolymerisation in wäßrigem Medium geht man beispielsweise so vor, daß man die Komponente B in wäßrigem Medium vorlegt, auf die gewünschte Polymerisationstemperatur erhitzt und die Monomeren A kontinuierlich oder absatzweise dem polymerisierenden Reaktionsgemisch zufügt. Der pH-Wert des Ansatzes kann sich im Bereich zwischen 0,5 und 14 bewegen. Bei einem niedrigen pH-Wert wird die (Meth)Acrylsäure (a) in der Säureform und bei einem hohen pH-Wert in der Salzform eingesetzt.

Besonders wenig gefärbte und besonders gut wirksame Polymerisate werden erhalten bei der Polymerisation im pH-Bereich von 4 bis 8. Dies kann so erfolgen, daß man die Säuregruppen vor der Polymerisation auf den gewünschten pH-Wert einstellt, oder daß man während der Polymerisation durch stetige Zugabe von Neutralisationsmittel den pH-Wert konstant hält. Als Neutralisationsmittel sind besonders geeignet Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak, Ethanolamin, Diethanolamin oder Triethanolamin. Besonders bevorzugt bei der Lösungspolymerisation in Wasser sind wasserlösliche Initiatoren bzw. Initiatorsysteme. Bei einer besonders günstigen Herstellungsweise wird im Reaktor nur Wasser vorgelegt und die Komponente A, gegebenenfalls in teil- oder vollneutralisierter Form, und B werden bei der gewählten Polymerisationstemperatur inner-

12

halb von 0,5 bis 10 Stunden absatzweise oder kontinuierlich zudosiert.

- Bei der Herstellung von Pfropfpolymerisaten, die als Komponente (b) der Monomeren A monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren enthalten, ist es wichtig, besonders zur Erzielung von Pfropfpolymerisaten mit geringem Anteil an nicht polymerisierter Dicarbonsäure, daß man den Neutralisationsgrad der Monomeren während der Copolymerisation kontrolliert. Er soll während der
- 10 Pfropfpolymerisation 20 bis 80, vorzugsweise 30 bis 70 % betragen. Man kann hierzu beispielsweise die Monomeren A der Gruppe (a) und (b) partiell neutralisieren, so daß ihr Neutralisationsgrad jeweils in dem angegebenen Bereich liegt. Es ist aber auch möglich, die im Reaktor vorgelegten monomeren Dicarbonsäuren der Gruppe (b) vollständig oder zu ca. 90 % bis 100 % zu
- 15 neutralisieren und die Monomeren der Gruppe (a) in nicht neutralisierter Form zuzugeben, so daß sich der Gesamtneutralisationsgrad der Monomeren (a) und (b) während der Polymerisation von zunächst ca. 100 % oder ca. 90 % bis 100 % auf Werte im Bereich von
- 20 20 bis 80 % erniedrigt. Um einen bestimmten Neutralisationsgrad der Monomeren (a) und (b) aufrecht zu erhalten, kann man während der Copolymerisation eine Base, z. B. Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak oder Ethanolamin, zufügen. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Pfropfpolymerisate wird die Hauptmenge, d. h. 60
- 25 bis 80 % der Monomeren (a) und (b), bei einem Neutralisationsgrad von 20 bis 80 % polymerisiert.

Wie bereits erwähnt, können auch Proteine in wäßriger Suspension der Pfropfpolymerisation unterworfen werden.

- 30 Die jeweils bei der Pfropfpolymerisation eingesetzten Proteine können davor oder nach der Pfropfpolymerisation noch auf verschiedenste Weise chemisch modifiziert werden. Beispielsweise kann es von Vorteil sein, das Protein vor der Polymerisation hydrolytisch oder enzymatisch partiell abzubauen. Je nach Reaktionsbedingungen kann während der Pfropfpolymerisation ein teilweiser hydrolyrischer Abbau der Proteine erfolgen. Die Pfropfpolymerisate können im Anschluß an die Pfropfpolymerisation noch in verschiedener Weise modifiziert werden, z.B. können Pfropf-
- 35 polymerisate von Alkylacrylaten auf Proteine unter Abspaltung von Alkohol verseift werden.
- 40

- Auch können vor oder nach der radikalischen Pfropfung funktionelle Gruppen der Proteine mit reaktiven Carbonsäurederivaten,
- 45 wie z.B. Carbonsäureanhydriden, umgesetzt werden. Beispiele für

solche Carbonsäureanhydride sind Acetanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid.

- Bei der Pfropfpolymerisation liegen die Temperaturen üblicherweise in dem Bereich von 30 bis 180°C, vorzugsweise 60 bis 150°C. Sobald die Temperatur bei der Polymerisation oberhalb der Siedepunkte des inerten Verdünnungs- oder Lösungsmittels oder der Monomeren A liegt, wird die Polymerisation unter Druck durchgeführt. Die Konzentration der Komponenten A und B beträgt bei der
- 10 Polymerisation in Gegenwart von inerten Lösungs- oder inerten Verdünnungsmitteln in der Regel 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-%.

- Die Herstellung der Pfropfpolymerisate kann in den üblichen Polymerisationsvorrichtungen erfolgen. Hierzu verwendet man beispielsweise Rührkessel, die mit einem Anker-, Blatt-, Impeller- oder Mehrstufenimpulsgegenstromrührer ausgestattet sind. Insbesondere bei der Pfropfpolymerisation in Abwesenheit von Verdünnungsmitteln kann es vorteilhaft sein, die Polymerisation in
- 20 Knetern durchzuführen. Ebenso kann es notwendig sein, in einem Knetter zu polymerisieren, wenn man bei hohen Konzentrationen arbeitet oder wenn die Naturstoffe B hochmolekular sind und zunächst stark quellen.

- 25 Man erhält nach den beschriebenen Verfahren wasserlösliche oder wasserdispergierbare Pfropfpolymerisate mit K-Werten nach Fikentscher von 8 bis 300 (gemessen an 0,1 oder 1 gew.-%igen wässrigen Lösungen der Polymerisate bei pH 7 und 25°C). Die bevorzugten K-Werte für die erfindungsgemäße Anwendung liegen im Bereich
- 30 von 10 und 260, insbesondere 30 bis 250.

- Die nach den angegebenen Verfahren herstellbaren Pfropfpolymerisate sind farblose bis bräunlich gefärbte Produkte. Sie liegen beim Polymerisieren in wässrigem Medium als Dispersionen oder
- 35 Polymerlösungen vor. In Abhängigkeit von der jeweiligen Zusammensetzung oder Konzentration der Pfropfpolymerisate handelt es sich dabei um niedrigviskose bis pastöse wässrige Lösungen oder Dispersionen. Die oben beschriebenen Pfropfpolymerisate sind aufgrund des Naturstoffanteils gegenüber den bisher verwendeten Po-
- 40 lymerisaten auf Basis ethylenisch ungesättigter Monomeren besser biologisch abbaubar, mindestens jedoch aus dem Abwasser von Kläranlagen mit dem Klärschlamm eliminierbar.

- Die so erhältlichen wässrigen Pfropfpolymerisatlösungen oder
- 45 -dispersionen eignen sich in hervorragender Weise als Gerbstoffe bei der Leder- und Pelzherstellung.

14

So können die erfindungsgemäß verwendeten Pfropfpolymerisate zu Alleingerben und Vorgerben von Blößen und Fellblößen in wäßriger Flotte verwendet werden. Besonders vorteilhaft für diese Anwendungsgebiete sind Pfropfpolymerisate, die aus Methacrylsäure oder deren Salzen allein oder aus einer Monomerenmischung A aus Methacrylsäure oder deren Salzen (a) und Monomeren (b) mit mindestens 80 % (a) aufgebaut sind.

Beim Alleingerben und Vorgerben von Blößen und Fellblößen geht man zweckmäßigerweise so vor, daß die gepickelten Blößen, beispielsweise Rindsblößen mit einer Spaltstärke von 1,5 bis 4 mm, oder Fellblößen, beispielsweise Schaffellblößen, bei einem pH-Wert von 2 bis 7, insbesondere 2,5 bis 4,5, und einer Temperatur von 15 bis 40°C, insbesondere 20 bis 35°C, während eines Zeitraums von 3 bis 20 Stunden mit einer wäßrigen Lösung der erfindungsgemäß verwendeten Pfropfpolymerisate behandelt werden. Die Behandlung erfolgt beispielsweise durch Walken in einem Faß. Die benötigte Menge an erfindungsgemäß verwendeten Pfropfpolymerisaten beträgt normalerweise, bezogen auf das Blößengewicht, 2 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 25 Gew.-%. Die Flottenlänge, d. h. das prozentuale Gewichtsverhältnis der Behandlungsflotte zur Ware, beträgt üblicherweise 30 bis 200 % bei Blößen und 100 bis 2000 % bei Fellblößen, jeweils bezogen auf das Blößengewicht.

Nach erfolgter Behandlung wird das Leder bzw. Fell üblicherweise auf einen pH-Wert von 2 bis 8, insbesondere 3 bis 5, eingestellt, wozu man beispielsweise Magnesiumoxid, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder eine organische Säure wie Ameisensäure oder deren Salze verwendet, gegebenenfalls mit weiteren Gerbstoffen behandelt und gegen Ende oder nach Abschluß des Gerbprozesses gewünschtenfalls gefärbt und gefettet.

Weiterhin können die erfindungsgemäß verwendeten Pfropfpolymerisate zum Mitgerben von Blößen und Fellblößen zusammen mit den Gerbstoffen der Hauptgerbung, welche beispielsweise eine Chrom- oder eine Aluminiumgerbung sein kann, verwendet werden. In diesem Fall werden die Arbeitsbedingungen bezüglich pH-Wert, Temperatur und Dauer der Behandlung auf die Anforderungen der Hauptkomponenten der Gerbung eingestellt, das gleiche gilt für die Behandlungsapparatur und die Flottenlänge sowie für die Nachbehandlung. Die benötigte Menge an erfindungsgemäß verwendeten Pfropfpolymerisaten beträgt hierbei normalerweise, bezogen auf das Blößengewicht, 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 15 G w.-%.

Weiterhin können die erfindungsgemäß verwendeten Pfropfpolymerisate zum Nachgerben von bereits gegerbtem Leder und Fell, beispielsweise Chromleder, in wäßriger Flotte verwendet werden.

15

Hierbei arbeitet man in der Regel so, daß man die gepickelten Blößen und Felle, beispielsweise Rindsblößen mit Spaltstärken von 1,5 bis 4 mm, mit beispielsweise einem üblichen chromhaltigen Gerbstoff wie einem Chrom(III)-Salz, z.B. Chrom(III)-Sulfat, in 5 an sich bekannter Weise gerbt, die so erhaltenen vorgegerbten Häute (bei Chromgerbung "Wetblues") entsäuert und bei einem pH-Wert von 2 bis 7, insbesondere 2,5 bis 6, und bei Temperaturen von 15 bis 60°C, insbesondere 25 bis 45°C, während eines Zeitraumes von 1 bis 12 Stunden mit einer wäßrigen Lösung der erfindungsgemäß verwendeten Pfropfpolymerisate behandelt. Diese Behandlung erfolgt beispielsweise durch Walken in einem Faß. Die benötigte Menge an erfindungsgemäß verwendeten Pfropfpolymerisaten beträgt normalerweise, bezogen auf das Falzgewicht des Leders, 2 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 25 Gew.-%. Die Flottenlänge beträgt üblicherweise 30 bis 200 % bei Blößen und 100 bis 2000 % bei Fellblößen, jeweils bezogen auf das Falzgewicht des Leders.

Nach und erforderlichenfalls auch vor der Behandlung wird das Leder bzw. Fell üblicherweise auf einen pH-Wert von 3 bis 5 eingestellt, wozu man beispielsweise Magnesiumoxid oder eine organische Säure wie Ameisensäure oder deren Salze verwendet, und gegen Ende oder nach der Behandlung gewünschtenfalls gefärbt und gefettet.

25

Das derart nachgegerbte Leder oder Fell kann vor der Nachgerbung mit den erfindungsgemäß verwendeten Pfropfpolymerisaten zusätzlich mit anderen Gerbstoffen wie anderen Polymergerbstoffen oder Syntanen behandelt worden sein. Auch können die erfindungsgemäß 30 verwendeten Pfropfpolymerisate gleichzeitig mit derartigen zusätzlichen Gerbemitteln, beispielsweise in der Hauptgerbung, eingesetzt werden.

Als zusätzliche oder gleichzeitig eingesetzte Gerbstoffe kommen 35 alle üblichen Mittel mit Gerbwirkung auf Blößen und Fellblößen in Betracht. Eine umfassende Abhandlung derartiger Gerbstoffe findet sich beispielsweise in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, 11. Band, Seiten 585 bis 612 (1960). Einzeln zu erwähnende Gerbstoffklassen sind die mineralischen Gerbstoffe, 40 z. B. Chrom-, Aluminium-, Titan- und Zirkonsalze, die synthetischen Gerbstoffe wie die bereits oben genannten Polymergerbstoffe und Syntane und die vegetabilischen (pflanzlich n) Gerbstoff.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin polym re 45 Gerbstoffe zum Alleingerben, Vorgerben und Mitgerben von Blößen und Fellblößen und zum Nachgerben von Leder und Fell auf der Basis von wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Pfropf-

16

polymerisaten von Proteinen, welche durch radikalisch inerte Polymerisation

- (A) eines Monomeren oder einer Monomerenmischung aus
- 5 (a) 20 bis 100 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure oder einer Mischung hieraus oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen,
- 10 (b) 0 bis 80 Gew.-% anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die mit den Monomeren (a) copolymerisierbar sind, und
- 15 (c) 0 bis 5 Gew.-% mindestens 2 ethylenisch ungesättigte, nicht konjugierte Doppelbindungen im Molekül aufweisenden Monomeren

in Gegenwart von Proteinen (B) im Gewichtsverhältnis A : B von (95 bis 10) : (5 bis 90) erhältlich sind.

20

Die mit den erfindungsgemäß verwendeten Pfropfpolymerisaten erzeugten, insbesondere chromvorgegerbten Leder und Felle weisen eine extrem hohe Lichtechtheit und Wärmeresistenz auf und zeichnen sich durch sehr gute Fülle, hohe Weichheit und gute Festnar-

25 bigkeit aus.

- Darüber hinaus ergeben die erfindungsgemäß verwendeten Pfropfpolymerisate bei den beschriebenen Einsatzweisen eine sehr dunkle Färbung. Leder und Felle, die mit den erfindungsgemäß verwendeten
- 30 Pfropfpolymerisaten durch Alleingerbung oder auch beispielsweise durch Nachgerbung von Chromleder hergestellt worden sind, sind daher sehr intensiv angefärbt, wobei gleichzeitig sehr gleichmäßige und egale Färbungen erreicht werden.

- 35 Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäß verwendeten Pfropfpolymerisate ist darin zu sehen, daß sie im Gegensatz zu herkömmlichen Syntanen keine gesundheitsgefährdenden unsulfo- nierten Phenole als Restmonomere enthalten können und im Gegensatz zu herkömmlichen Polymergerbstoffen durch den Einbau von Naturstoffen,
- 40 nämlich der Protein-Komponente B, besser biologisch abbaubar, mindestens jedoch besser aus dem Abwasser von Kläranlagen mit dem Klärschlamm eliminierbar sind.

Beispiele

Wenn nichts anderes angegeben ist, beziehen sich die Prozentangaben auf das Gewicht.

5

Die K-Werte der Polymerisate wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie 13, S. 58-64 und S. 71-74 (1932) bei einer Temperatur von 25°C an wäßrigen Polymerlösungen bestimmt.

- 10 Die Feststoffgehalte wurden durch Trocknen 2 Std. bei 80°C im Vakuum ermittelt.

Herstellung der Pfropfpolymerisate

15 Beispiel 1

- In einem gerührten Reaktor mit Rückflußkühler, Stickstoffeinführung und Zulaufvorrichtungen wurden 180 g Knochenleim und 527 g destilliertes Wasser vorgelegt und im schwachen Stickstoffstrom auf 85°C erhitzt. Nun wurden bei 85°C innerhalb von 3 Std. eine Mischung von 270 g Methacrylsäure und 200 g dest. Wasser und eine Lösung von 8,1 g Natriumpersulfat in 100 g dest. Wasser gleichmäßig zudosiert. Danach wurde die sehr viskose Suspension mit 250 g 50 %iger Natronlauge neutralisiert und abgekühlt. Es entstand eine leicht trübe, gelbliche, viskose Lösung mit einem pH-Wert von 7,2 und einem Feststoffgehalt von 35,2 %. Der K-Wert des Polymeren, gemessen 1 %ig in Wasser, betrug 84.

Beispiel 2

30

- In einem Reaktor wie bei Beispiel 1 wurden 135 g Knochenleim und 527 g dest. Wasser im schwachen Stickstoffstrom auf 85°C erhitzt. Nun wurden bei 85°C eine Mischung aus 315 g Methacrylsäure und 200 g dest. Wasser und eine Lösung von 9,45 g Natriumpersulfat in 100 g dest. Wasser innerhalb von 3 Std. gleichmäßig zudosiert. Anschließend wurde noch 1 Std. bei 85°C nacherhitzt und mit 275 g 50 %iger Natronlauge bis zu einem pH-Wert von 6,9 neutralisiert. Der Feststoffgehalt der Lösung betrug 34,4 %. Der K-Wert des Polymers, gemessen 1 %ig in Wasser, war 82,2.

40

Beispiel 3

- In einem Reaktor wie bei Beispiel 1 wurden 90 g Knochenleim und 530 g dest. Wasser im schwachen Stickstoffstrom auf 85°C erhitzt und innerhalb von 3 Std. eine Mischung von 360 g Methacrylsäure und 200 g dest. Wasser und eine Lösung von 10,8 g Natriumpersulfat in 100 g dest. Wasser gleichmäßig zudosiert. Anschließend

18

wurde noch 1 Std. bei 85°C nacherhitzt und dann mit 325 g 50 %iger Natronlauge bis zu einem pH-Wert von 7,0 neutralisiert. Nach dem Abkühlen lag eine trübe, gelbliche Lösung mit einem Feststoffgehalt von 34,7 % vor. Der K-Wert des Polymeren, gemessen 1 %ig in Wasser, betrug 80,6.

Beispiel 4

In einem Reaktor wie bei Beispiel 1 wurden 225 g Knochenleim und 527 g dest. Wasser im schwachen Stickstoffstrom auf 85°C erhitzt. Dann wurden innerhalb von 3 Std. eine Mischung von 225 g Methacrylsäure und 200 g dest. Wasser und eine Lösung von 6,75 g Natriumpersulfat in 100 g dest. Wasser bei 85°C gleichmäßig zudosiert. Anschließend wurde noch eine Stunde nacherhitzt und dann mit 275 g 50 %iger Natronlauge bis zu einem pH-Wert von 6,9 neutralisiert. Nach dem Abkühlen lag eine gelbe, viskose Lösung mit einem Feststoffgehalt von 35,2 % vor. Der K-Wert des Polymeren, gemessen 1 %ig in Wasser, lag bei 85,7.

20 Beispiel 5

In einem Reaktor wie bei Beispiel 1 wurden 180 g Knochenleim und 527 g dest. Wasser im schwachen Stickstoffstrom auf 85°C erhitzt. Dann wurden bei 85°C, innerhalb von 3 Std. eine Mischung von 270 g Acrylsäure und 200 g dest. Wasser und eine Lösung von 8,1 g Natriumpersulfat in 100 g dest. Wasser gleichmäßig zudosiert. Anschließend wurde noch 1 Std. nacherhitzt und dann mit 280 g 50 %iger Natronlauge bis an einen pH-Wert von 6,8 neutralisiert. Anschließend wurde die sehr stark viskose Lösung mit 500 g dest. Wasser verdünnt auf einen Feststoffgehalt von 25,2 %. Der K-Wert des Polymeren, gemessen 0,1 %ig in Wasser, war 256,4.

Beispiel 6

In einem Reaktor wie bei Beispiel 1 wurden 180 g Knochenleim und 527 g dest. Wasser im schwachen Stickstoffstrom auf 85°C innerhalb von 3 Std. eine Mischung aus 135 g Acrylsäure, 135 g Methacrylsäure und 200 g dest. Wasser und eine Lösung von 8,1 g Natriumpersulfat in 100 g dest. Wasser gleichmäßig zudosiert. Anschließend wurde noch 1 Std. nacherhitzt und dann mit 255 g 50 %iger Natronlauge bis zu einem pH-Wert von 6,5 neutralisiert. Nach dem Abkühlen hatte die gelbe, trübe, viskose Lösung einen Feststoffgehalt von 34,8 %. Der K-Wert des Polymeren, gemessen 1 %ig in Wasser, betrug 107.

Beispiel 7

- In einem Reaktor wie bei Beispiel 1 wurden 135 g Knochenleim und 527 g dest. Wasser im schwachen Stickstoffstrom auf 85°C erhitzt.
- 5 Dann wurden bei 85°C innerhalb von 3 Std. eine Mischung von 315 g Acrylsäure und 200 g dest. Wasser und eine Lösung von 9,45 g Natriumpersulfat in 100 g dest. Wasser gleichmäßig zudosiert. Anschließend wurde noch 1 Std. nacherhitzt und dann mit 330 g 50 %iger Natronlauge bis zu einem pH-Wert von 8,4 neutralisiert.
- 10 Anschließend wurde die fast gelartige Lösung mit 700 g dest. Wasser verdünnt auf einen Feststoffgehalt von 22,5 %. Der K-Wert des Polymeren betrug 252 (gemessen 0,1 %ig in Wasser).

Beispiel 8

15

- In einem Reaktor gemäß Beispiel 1 wurden 135 g Knochenleim und 533 g dest. Wasser im Stickstoffstrom auf 80°C erhitzt. Dann wurden innerhalb von 4 Std. bei 85°C eine Mischung aus 258 g Acrylsäure, 57 g Dimethylaminoethylacrylat und 200 g dest. Wasser und
- 20 eine Lösung von 3,15 g 2,2'-Azobis(2-methylpropidonamidin)-dihydrochlorid in 100 g dest. Wasser gleichmäßig zudosiert. Anschließend wird noch 1 Std. nacherhitzt und dann mit 240 g 50 %iger Natronlauge neutralisiert. Die Polymerisatlösung hatte nach dem Abkühlen einen pH-Wert von 7,1 und einen Feststoffgehalt
- 25 von 33,7 %. Der K-Wert des Polymeren, gemessen 1 %ig in Wasser, betrug 85,4.

Beispiel 9

- 30 Analog zu Beispiel 8 wurden 189,5 g Acrylsäure und 125,5 g Dimethylaminoethylacrylat und 130 g 50 %iger Natronlauge zum Neutralisieren umgesetzt. Die Polymerlösung hatte einen pH-Wert von 6,8 und einen Feststoffgehalt von 33,4 %. Der K-Wert des Polymeren, gemessen 1 %ig in Wasser, betrug 81,8.

35

Beispiel 10

- Analog zu Beispiel 8 wurden 221,2 g Acrylsäure und 48,8 g Dimethylaminoethylacrylat und 200 g 50 %iger Natronlauge zum Neu-
- 40 tralisieren umgesetzt. Die Polymerlösung hatte einen pH-Wert von 7,2 und einen Feststoffgehalt von 33,1 %. Der K-Wert der Polymeren, gemessen 1 %ig in Wasser, betrug 80,1.

20

Anwendungen bei der Ledergerbung

Beispiel 11 (Alleingerbung)

- 5 Gepickelte Rindsblöße der Spaltstärke von 3 mm wurde in 60 % Wasser und 5 % Kochsalz bei 20°C mit Natriumformiat und Natriumbicarbonat auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt. Anschließend wurden 35 % Polymerlösung (\cong 10 % Wirksubstanz), hergestellt nach Beispiel 3, im Verhältnis 1 : 1 mit Wasser verdünnt und zu der
- 10 Rindsblöße gegeben. Nach einer Gerbdauer von 3 Stunden bei 20°C wurde der pH-Wert der Flotte mit Ameisensäure wieder auf 4,5 eingestellt. Danach wurde die Blöße weiter eine Stunde mit der Gerbflotte behandelt und anschließend kurz gespült. Die Schrumpftemperatur des so erhaltenen Leders lag bei 79°C. Nach Fettung mit
- 15 8 % eines handelsüblichen lichtechten Lickers und Fixierung mit 0,4 % Ameisensäure wurde das Leder getrocknet und gestollt. Das Leder zeichnete sich durch eine sehr gute Fülle aus und zeigte bei einem hohen Weißgrad hervorragende Wärme- und Lichtechteiten.

20

Vergleichsbeispiel A

- Analog Beispiel 11 wurde Rindsblöße mit 10 %, bez. auf den Feststoffgehalt, einer handelsüblichen Polymethacrylsäure zur Allein-
- 25 gerbung eingesetzt. Das damit erhaltene Leder besaß eine Schrumpftemperatur von 72°C und wies nach Fettung und Trocknung eine deutlich geringere Fülle auf.

Beispiel 12 (Nachgerbung von Chromleder zu Möbelleder)

30

- Ein Rindwetblue der Falzstärke 1,2 mm wurde zunächst mit 300 % Wasser von 30°C gewaschen und anschließend in 100 % Flotte bei 30°C mit Natriumformiat und Natriumcarbonat auf einen pH von 4,5 entsäuert. Nach kurzem Spülen wurde das Leder in 100 % Flotte mit
- 35 3 %, bezogen auf das Festprodukt, des nach Beispiel 1 hergestellten Polymeren bei 40°C im Faß nachgegerbt. Nach 90 Min. Walken wurde das Leder erneut gespült und in 100 % Flotte bei 50°C mit 1 % eines üblichen Metallkomplex-Lederfarbstoffes gefärbt, mit 8 % eines handelsüblichen Fettlickers gefettet und mit Ameisen-
- 40 säure auf einen pH von 4,0 eingestellt. Das Leder wurde über Nacht auf einem Bock gelagert, anschließend naß gespannt und getrocknet. Nach Spänen, Stollen und Millen erhielt man ein weiches, sehr gut gefülltes Leder mit intensiver, sehr gleichmäßiger Färbung und einem feinen Millkorn.

45

21

Beispiele 13 bis 18 (Nachgerbung von Chromleder zu Möbelleder)

- Analog Beispiel 12 wurden jeweils 10 %, bezogen auf die Wirksubstantz, der Pfropfpolymeren aus den Beispielen 2 bis 7 zur
- 5 Nachgerbung von Chromrindleder eingesetzt. In allen Fällen wurden weiche, gut gefüllte Leder mit einem schönen Millnarben erhalten. Darüber hinaus waren die Leder sehr gleichmäßig und intensiv gefärbt.

10 Vergleichsbeispiel B (Nachgerbung von Chromleder zu Möbelleder)

- Ein handelsübliches Polymer auf Methacrylsäurebasis wurde analog Beispiel 12 zur Nachgerbung eingesetzt. Das damit erhaltene Leder war bei gleicher Farbstoffmenge deutlich heller gefärbt und
- 15 zeigte nur geringe Fülle.

Beispiel 19 (Nachgerbung von Chromleder zu Schuhoberleder)

- Ein Rindwetblue der Falzstärke 1,8 mm wurde in üblicher Weise
- 20 gespült, gewaschen und anschließend in 100 % Flotte mit Natriumformiat auf einen pH von 4,4 entsäuert. Nach Waschen wurde in 100 % neuer Flotte bei 30°C zunächst mit 0,5 % eines handelsüblichen Dispergiermittels (Phenolsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukt) 30 min gewalkt. Danach wurde in der gleichen Flotte
- 25 mit 2 %, bezogen auf den Feststoff-Gehalt, des Pfropfpolymer aus Beispiel 8 bei 30°C nachgegerbt. Nach 90 min Walken wurde das Leder erneut gespült. Die Färbung erfolgte in 200 % Flotte mit 1 % eines handelsüblichen Lederfarbstoffes bei 40°C und die Fettung mit 4 % eines handelsüblichen Fettlickers. Danach wurde mit Amei-
- 30 sensäure auf einen pH-Wert von 3,6 eingestellt. Nach kurzem Spülen wurde das Leder ausgereckt, getrocknet und gestolzt. Man erhielt ein dunkles und sehr egal gefärbtes Leder mit sehr glatten Narben.

35 Beispiel 20 und 21 (Nachgerbung von Chromleder zu Schuhoberleder)

- Analog zu Beispiel 19 wurden 2 %, bezogen auf Feststoff-Gehalt, Pfropfpolymer der Beispiele 9 und 10 als Nachgerbstoff eingesetzt. Die Leder waren ebenfalls sehr tief angefärbt und zeigten
- 40 eine hervorragende Fülle.

Beispiel 22 (Nachgerbung von Chromleder zu Schuhoberleder)

- Ein Rindwetblue der Falzstärke 1,5 mm wurde in üblicher Weis
- 45 gespült, gewaschen und anschließend in 100 % Flotte mit Natriumformiat und Natriumcarbonat auf ein n pH von 4,5 entsäuert. Dann wurde in 100 % neuer Flotte mit 5 %, bezogen auf den Feststoff-

22

gehalt, des Pfropfpolymeren aus Beispiel 3 bei 40°C im Faß nachgerbt, nach 90 min Walken wurde das Leder erneut gespült. Die Färbung erfolgte in 100 % Flotte mit 1 % eines handelsüblichen Lederfarbstoffs bei 50°C. Anschließend wurde mit einem handelsüblichen Fettlicker gefettet und mit Ameisensäure ein pH-Wert von 3,8 eingestellt. Nach kurzem Spülen wurde das Leder ausgereckt, getrocknet und gestollt. Man erhielt ein farbtiefes Leder mit einer sehr egalten Färbung und ausgezeichneten Fülle.

10 Beispiel 23 und 24 (Nachgerbung von Chromleder zu Schuhoberleder)

Die Nachgerbung mit dem nach Beispiel 1 und 2 hergestellten Polymeren wurde analog Beispiel 22 durchgeführt. Das erhaltene Leder war noch etwas dunkler als bei Beispiel 22 bei gleichbleibender Fülle und Farbegalität des Leders.

Vergleichsbeispiel C

(Nachgerbung von Chromleder zu Schuhoberleder)

20 Analog Beispiel 22 bis 24 wurde ein handelsüblicher Nachgerbstoff auf Polymethacrylsäure-Basis eingesetzt. Im Vergleich zu den Beispielen 22 bis 24 war das Leder wesentlich heller und zeigte eine geringere Fülle.

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verwendung von wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren
5 Pfropfpolymerisaten von Proteinen, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation
(A) eines Monomeren oder einer Monomerenmischung aus
 - 10 (a) 20 bis 100 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure oder einer Mischung hieraus oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen,
15 (b) 0 bis 80 Gew.-% anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die mit den Monomeren (a) copolymerisierbar sind, und
20 (c) 0 bis 5 Gew.-% mindestens 2 ethylenisch ungesättigte, nicht konjugierte Doppelbindungen im Molekül aufweisenden Monomeren
in Gegenwart von Proteinen (B)
im Gewichtsverhältnis A : B von (95 bis 10) : (5 bis 90),
25 als Gerbstoffe zum Alleingerben, Vorgerben und Mitgerben von Blößen und Fellblößen und zum Nachgerben von Leder und Fell.
2. Verwendung von wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren
30 Pfropfpolymerisaten als Ledergerbstoffe nach Anspruch 1, wobei zur Herstellung der Pfropfpolymerisate als Komponente (b) der Monomerenmischung A Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Citraconsäure, Citraconsäureanhydrid, C₁- bis C₈-Alkyl- oder -Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Crotonsäure, Mono- oder Di-C₁- bis
35 C₈-alkyl- oder -hydroxyalkylester der Maleinsäure, Fumarsäure oder Citraconsäure, Acrylamid, Methacrylamid, Methacrolein, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, N-Vinylimidazol oder eine Mischung hieraus eingesetzt worden sind.
- 40 3. Verwendung von wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Pfropfpolymerisaten als Ledergerbstoffe nach Anspruch 1 oder 2, wobei zur Herstellung der Pfropfpolymerisate als Komponente (c) der Monomerenmischung A Ethylenglykoldiacrylat oder Glykoldiacrylate von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichtes bis zu 3000 oder eine Mischung hieraus eingesetzt
45 worden sind.

4. Verwendung von wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Pfropfpolymerisaten als Ledergerbstoffe nach Anspruch 1, wobei zur Herstellung der Pfropfpolymerisate als Monomer A Methacrylsäure oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze allein oder als Monomerenmischung A eine Mischung aus mindestens 80 Gew.-% Methacrylsäure oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen und den Monomeren (b) eingesetzt worden sind.
- 10 5. Verwendung von wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Pfropfpolymerisaten als Ledergerbstoffe nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei zur Herstellung der Pfropfpolymerisate als Protein-Komponente B Knochenleim oder Knochenleim enthaltende Protein-Mischungen eingesetzt worden sind.
- 15 6. Verfahren zum Alleingerben, Vorgerben und Mitgerben von Blößen und Fellblößen und zum Nachgerben von Leder und Fell, dadurch gekennzeichnet, daß man als Gerbstoffe wasserlösliche oder wasserdispergierbare Pfropfpolymerisate von Proteinen, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation
- 20 (A) eines Monomeren oder einer Monomerenmischung aus
- 25 (a) 20 bis 100 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure oder einer Mischung hieraus oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen,
- 30 (b) 0 bis 80 Gew.-% anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die mit den Monomeren (a) copolymerisierbar sind, und
- 35 (c) 0 bis 5 Gew.-% mindestens 2 ethylenisch ungesättigte, nicht konjugierte Doppelbindungen im Molekül aufweisenden Monomeren
- in Gegenwart von Proteinen (B)
- im Gewichtsverhältnis A : B von (95 bis 10) : (5 bis 90), eingesetzt.
- 40 7. Polymere Gerbstoffe zum Alleingerben, Vorgerben und Mitgerben von Blößen und Fellblößen und zum Nachgerben von Leder und Fell auf der Basis von wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Pfropfpolymerisaten von Proteinen, erhältlich durch
- 45 radikalisch initiiert Polymerisation

25

(A) eines Monomeren oder einer Monomerenmischung aus

5 (a) 20 bis 100 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure oder einer Mischung hieraus oder deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen,

(b) 0 bis 80 Gew.-% anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die mit den Monomeren (a) copolymerisierbar sind, und

10 (c) 0 bis 5 Gew.-% mindestens 2 ethylenisch ungesättigte, nicht konjugierte Doppelbindungen im Molekül aufweisenden Monomeren

15 in Gegenwart von Proteinen (B)

im Gewichtsverhältnis A : B von (95 bis 10) : (5 bis 90).

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Search No.
PCT/EP 1995/01720

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C14C3/22 C08F289/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C14C C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB,A,2 137 654 (RÖHM) 10 October 1984 cited in the application see claims 1,4-6,20 see page 3, line 9 - line 14 -----	1,4,6,7
X	GB,A,2 074 173 (RÖHM) 20 October 1981 cited in the application see claims 1,5-7,22 -----	1,6,7
A	EP,A,0 021 379 (HOECHST) 7 January 1981 see claims 1-3,7 -----	1
A	EP,A,0 457 205 (BASF) 21 November 1991 see claims 1,2 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 August 1995

Date of mailing of the international search report

17.08.95.

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Beyss, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/01720

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-2137654	10-10-84	DE-A- 3013912	29-10-81
		AU-B- 539382	27-09-84
		AU-A- 6936981	16-12-82
		CA-A- 1167608	22-05-84
		FR-A,B 2480294	16-10-81
		GB-A,B 2074173	28-10-81
		JP-B- 1060080	20-12-89
		JP-C- 1573314	20-08-90
		JP-A- 56161500	11-12-81
		SE-A- 8102332	12-10-81
		US-A- 4314800	09-02-82
GB-A-2074173	28-10-81	DE-A- 3013912	29-10-81
		AU-B- 539382	27-09-84
		AU-A- 6936981	16-12-82
		CA-A- 1167608	22-05-84
		FR-A,B 2480294	16-10-81
		GB-A,B 2137654	10-10-84
		JP-B- 1060080	20-12-89
		JP-C- 1573314	20-08-90
		JP-A- 56161500	11-12-81
		SE-A- 8102332	12-10-81
		US-A- 4314800	09-02-82
EP-A-0021379	07-01-81	DE-A- 2926568	22-01-81
		JP-A- 56010512	03-02-81
EP-A-0457205	21-11-91	DE-A- 4016002	21-11-91
		CA-A- 2042089	19-11-91
		JP-A- 4227999	18-08-92
		US-A- 5207941	04-05-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 95/01720

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C14C/22 C08F289/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C14C C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB,A,2 137 654 (RÖHM) 10. Oktober 1984 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,4-6,20 siehe Seite 3, Zeile 9 - Zeile 14 ---	1,4,6,7
X	GB,A,2 074 173 (RÖHM) 20. Oktober 1981 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,5-7,22 ---	1,6,7
A	EP,A,0 021 379 (HOECHST) 7. Januar 1981 siehe Ansprüche 1-3,7 ---	1
A	EP,A,0 457 205 (BASF) 21. November 1991 siehe Ansprüche 1,2 -----	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. August 1995

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17. 08. 95

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beidensteuer

Beyss, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internes Aktenzeichen

PCT/EP 95/01720

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB-A-2137654	10-10-84	DE-A- 3013912	29-10-81
		AU-B- 539382	27-09-84
		AU-A- 6936981	16-12-82
		CA-A- 1167608	22-05-84
		FR-A, B 2480294	16-10-81
		GB-A, B 2074173	28-10-81
		JP-B- 1060080	20-12-89
		JP-C- 1573314	20-08-90
		JP-A- 56161500	11-12-81
		SE-A- 8102332	12-10-81
		US-A- 4314800	09-02-82
GB-A-2074173	28-10-81	DE-A- 3013912	29-10-81
		AU-B- 539382	27-09-84
		AU-A- 6936981	16-12-82
		CA-A- 1167608	22-05-84
		FR-A, B 2480294	16-10-81
		GB-A, B 2137654	10-10-84
		JP-B- 1060080	20-12-89
		JP-C- 1573314	20-08-90
		JP-A- 56161500	11-12-81
		SE-A- 8102332	12-10-81
		US-A- 4314800	09-02-82
EP-A-0021379	07-01-81	DE-A- 2926568	22-01-81
		JP-A- 56010512	03-02-81
EP-A-0457205	21-11-91	DE-A- 4016002	21-11-91
		CA-A- 2042089	19-11-91
		JP-A- 4227999	18-08-92
		US-A- 5207941	04-05-93